

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-137820

| | | | |
|-------------------------|------|---------|-----------------------|
| ⑬ Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑭ 公開 昭和60年(1985)7月22日 |
| C 01 F 7/00 | | 7508-4G | |
| C 01 B 35/00 | | 7106-4G | |
| C 01 G 15/00 | | 6977-4G | |
| // B 01 J 45/00 | | 7918-4G | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁) |

⑮ 発明の名称 新しい分離精製方法

⑯ 特 願 昭58-248967

⑰ 出 願 昭58(1983)12月24日

| | | | |
|---------|-----------|-----------------|------------|
| ⑱ 発 明 者 | 川 上 文 明 | 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 | 旭化成工業株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 山 水 孝 文 | 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 | 旭化成工業株式会社内 |
| ⑳ 出 願 人 | 旭化成工業株式会社 | 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 | |
| ㉑ 代 理 人 | 弁理士 星 野 通 | | |

明 細 書

1. 発明の名称

新しい分離精製方法

2. 特許請求の範囲

(1) キレート樹脂を充填した充填塔を用い、該充填塔に受容化剤を含む溶液を流し、続いて3B族元素を含む溶液を流すことで、受容化剤と置換、吸着せしめることを特徴とする3B族元素の分離、精製方法。

(2) キレート樹脂を充填した充填塔を用い、該充填塔に3B族元素を含む溶液を流し、続いて脱阻剤を含む液を流すことにより、脱阻剤との置換、脱着を行うことを特徴とする3B族元素の分離、精製方法。

(3) キレート樹脂を充填した充填塔を用い、該充填塔に受容化剤を含む溶液を流し、続いて3B族元素を含む溶液を流し、さらに脱阻剤を含む脱阻液を流すことにより、3B族元素を含む液の帯状吸着領域を形成し、この領域内で吸着反応を行わせながら、該領域を移動することを特徴とする

3B族元素の分離、精製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、3B族元素を含む混合物から、3B族元素を分離、精製する方法のうち、キレート樹脂を充填した充填塔を用いるものに関する。

3B族元素とは、B、Al、Ga、In、Tlである。これらの元素を分離、精製する必要は工業的に至ところで生じる。例えばマグネシアクリンカー中のボロンの分離、パイヤー液中におけるアルミニウムとかガリウムの分離、天然の原石中からのインジウム、タリウムの分離などである。これらの工業的意味は、近年の電子産業を始とする高純度元素応用技術の急速な発展などにより益々大きくなりつつある。

このような状況にあって、これまで色々な分離精製法が試みられて来た。

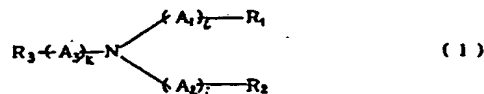
沈殿法などを始とする化学分離法、溶媒抽出法などは代表的であるが、これらは高純度化と云う点からは極めて不利な技術である。又、特定の構造を有するキレート樹脂を用いてバッチ的に所望

元素を吸着分離する方法も知られている。しかしながら、これらの方法も極めて分離効率の悪いものであり、高純度のものを得ることは困難であった。

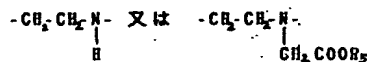
本発明者らは、3 B 族元素を高純度で分離する方法について鋭意研究をかさねた結果、キレート樹脂を用い、受容化剤及び又は脱離液を用いたクロマトグラフィにより 3 B 族元素を効率良く分離できることを見だし、本発明を完成するに至った。

本発明におけるキレート樹脂とは、3 B 族元素とキレート化合物を形成し得る官能基を有する樹脂であり、官能基は例えばポリアミノカルボン酸、各種オキシム及びオキシンの構造をその分子中に有するものである。

ポリアミノカルボン酸の例としては、一般には下記構造式 (I) で示される化合物及び (I) 式における任意の水素原子を炭化水素基により置換した化合物である。



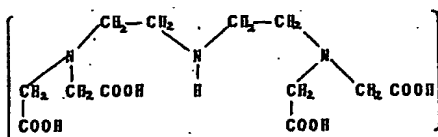
但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ水素又は $-\text{CH}_2\text{COOR}_5$ を表し、 R_5 は水素、金属又は炭素数 1~4 の炭化水素化合物基を表す。 A_1 、 A_2 、 A_3 は夫々



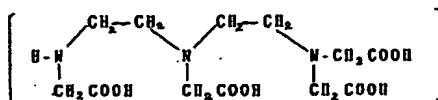
を表し、 y 、 z 、 x は夫々 0、1、2 又は 3 を表す。但し、化合物 (I) は少なくとも 1 個の $-\text{CH}_2\text{COOR}_5$ を含むものとする。

これらのポリアミノカルボン酸には、イミノ 2 酢酸、N-メチルイミノ 2 酢酸、N-シクロヘキシルイミノ 2 酢酸、N-フェニルイミノ 2 酢酸等の置換基を有するイミノ 2 酢酸及びニトリロ 3 酢酸等の窒素原子 1 個を有するポリアミノカルボン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'4 酢酸、1,2-プロピレンジアミン-N,N,N',N'4 酢酸、1-フェニルエチレンジアミン-N,N,N',N'4 酢酸、シクロヘキシルジアミン-N,N,N',N'4 酢酸等の置換基を有するエチ

レンジアミン-N,N,N',N'4 酢酸及び窒素原子 2 個を有するポリアミノカルボン酸、ジエチレントリアミン-N,N,N',N',N'5 酢酸、ジエチレントリアミン-N,N,N',N',N'4 酢酸



ジエチレントリアミン-N,N,N',N',N'4 酢酸



等及びこれらに種々の置換基を導入した置換体及びトリエチレントトラミン-N,N,N',N',N',N'6 酢酸、ポリエチレンジアミン、又は酢酸基を導入したポリエチレンジアミン等の窒素原子 3 個以上を有するポリアミノカルボン酸基等がある。さらに N-ヒドロキシエチレンジアミン-N,N,N',N'3 酢酸、1,3-ジアミノプロパン-N,N,N',N'4 酢酸、1,4-ジアミノブタン-N,N,N',N'4 酢酸等のポリアミノカルボン酸も本

質的に本発明に使用できる。このうち、さらに好ましいポリアミノカルボン酸基は、イミノ 2 酢酸、エチレンジアミン 4 酢酸、ジエチレントリアミン-N,N,N',N',N'4 酢酸、ジエチレントリアミン-N,N,N',N',N'5 酢酸及びこれらの置換体である。

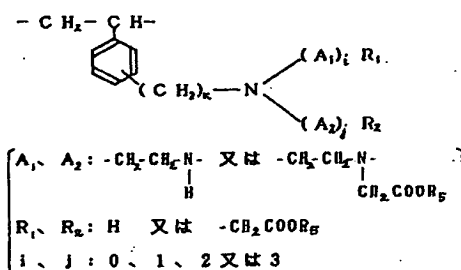
これらのキレート化合物は、化合物より任意の位置の一つ以上の水素原子を除いたラジカル基としてキレート樹脂中に含有されている。

キレート樹脂を形成する骨格樹脂には、特に制限はなく、天然に産する高分子化合物又は種々の重合性単量体の単独又は共存下での付加重合体、重縮合重合体、付加縮合重合体、重付加重合体、開環重合体等があり、用いる媒体に不溶のものである。例えば、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等の公知の樹脂骨格が使用でき、好ましくはスチレン-ジビニルベンゼン共重合体に種々の置換基を導入した構造を有するものである。

本発明に用いる最も好ましいキレート樹脂の代表的構造は、構造式 (II) ~ (II) で示される繰返し単位を含むものである。これらのキレート

樹脂の製造法の例は、クロロメチルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体とイミノ2酢酸エチルエステルの反応による方法(構造式(II))、(1,2-ジブロモエチル)スチレン-ジビニルベンゼン共重合体とイミノ2酢酸の反応による方法(構造式(III))、クロロメチルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体と、ジエチレントリアミン、引続いてクロロ酢酸との反応による方法(構造式(II))、パラ-(ジアミノエチル)アミノエチルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体とクロロ酢酸の反応による方法(構造式(II))である。

構造式(II)



重合体にヒドロキシルアミンを反応させて得られるものが代表的である。

又、オキシシを含むものとしては、オキシシとホルマリンの付加縮合反応によって得られるものが代表的である。又、アルデヒド基やヒドロキシル基を有する重合体と反応させることによってオキシシ骨格を有するキレート樹脂を合成することができる。

本発明に用いるキレート樹脂の交換容量は、乾燥樹脂1g当たりの銅イオン吸着量として0.5ミリモル以上であることが好ましく、それ以下では十分な分離が行えない。又、その粒子径に特に制限はないが、5メッシュ〜500メッシュ(直径4mm〜0.03mm)が好ましく、さらに好ましくは50ないし400メッシュである。粒子径が大きすぎるときには、分離の効率が低下し、又、小さすぎると充填塔における圧力損失が増大し実用的でない。

本発明において被分離元素は通常溶液状態で用いる。

本発明で云う受容化剤とは、一般に目的とする

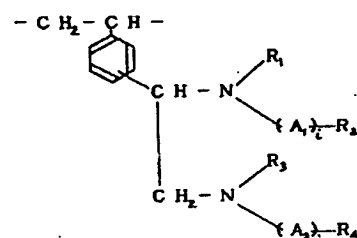
$k: 1, 2 \text{ 又は } 3$

$R_5: H、\text{金属又は炭素数}1\sim4\text{の炭化水素基}$

但し、本構造中に少なくとも、1個以上の

$-CH_2COOR_5$ 基を含む。

構造式(II)



$A_1, A_2: -CH_2-CH_2-NH- \text{又は} -CH_2-CH_2-NH-CH_2COOR_5$
 $R_1, R_2, R_3, R_4: H \text{ 又は } -CH_2COOR_5$

$i, j: 0, 1, 2 \text{ 又は } 3$

$R_5: \text{水素、金属、または炭素数}1\sim4\text{の炭化水素基}$
 但し、本構造中に少なくとも、1個以上の
 $-CH_2COOR_5$ 基を含む。

オキシシの例としては、カルボニル基を有する

3B族元素よりもキレート樹脂に対する吸着性の小さい物質であり、キレート樹脂に吸着した状態で該元素との接触により容易に置換される物質を総称する。又、脱離剤とは、一般に目的とする元素よりも、キレート樹脂に対する吸着性の高い物質であり、金属元素を吸着したキレート樹脂と接触することで、金属元素を容易に置換、脱離する物質である。

受容化剤及び脱離剤は、目的とする元素及び使用するキレート樹脂の組合せにより、適宜選択することができる。

受容化剤としては、ポリアミノカルボン酸型キレート樹脂で分離する際には、Li、Na、K、Rb、Cs等のI族金属、Be、Mg、Ca、Sr等のII族金属及びAg、Fe、Mn、Zn等の金属イオン、又はアンモニウムカチオン及びその他の有機イオンが使用できる。又、受容化剤を含む受容化剤溶液のpHに特に制限はなく、使用する受容化剤との組合せにより選択することができる。好ましい受容化剤溶液は、受容化剤としてLi⁺、

Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ を単独または混合して含み、 pH 5~10の範囲の組成であり、この場合には、3B族元素のキレート樹脂への吸着量が増大し、分離効率の向上が著しい。

脱離剤としては、 Pb (II)、 Pd (II)、 Ni (II)、 Cu (II)、 V (III)、 V (IV)、 Ti (II)、 Fe (III) 等の金属イオン又は H^+ イオンが使用出来、特に H^+ イオンが好ましい。

本発明に用いる受容化剤溶液、3B族元素含有溶液及び脱離剤溶液は、一般に水を溶媒に用いるが、各種溶媒、安定化剤等の添加物を用いることもできる。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、イミダゾール、2-メルカプトエタノール、エチレンジアミン、チオグリコール酸、メタンスルホン酸、アセトニルアセトン、スルファミン酸、ニトロメタン、ジメチルアセタール、ジエチレンジグリコール、ピコリン酸、エチレンジグリコール、プロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ピリジン、モノエタノールアミン、2-アミノピリジン、3-アミノ-1,2,4-トリア

ゾール、ビペラジン、メチルセルソルブ、 γ -ブチルアルコール、ジメチルホルムアミド、 N -メチルホルムアミド、アセトニトリル、アセチルアセトン、尿素、オキシシン等である。さらに、クエン酸、リンゴ酸等の錯形成剤を加えることも可能である。次に、分離の方法について述べる。

3B族元素を分離する本発明は、一般に置換クロマトグラフィと呼ばれる方法で、代表的には一連の次の操作により分離を行う。即ち、

① ジャケット付き充填塔にキレート樹脂を充填する。

② 受容化剤を含む受容化剤溶液を供給し、キレート樹脂が被分離元素を受容、吸着できるようにする。

③ 3B族元素を含む溶液を供給し、被分離物質の吸着帯を形成させる。

④ 脱離剤を含む脱離液を供給し、帯状の吸着帯を形成させ、移動させる（この際吸着帯の前方及び後方の両界面は明瞭なまま保持される。）。

⑤ 脱離液の供給に従って、充填塔下部より流

出する溶液を分取する。

この一連の操作において、②の操作及び④の操作は各々割愛することによって分離を行うことも可能である。この場合は界面の数は各々一つずつ存在することになる。しかし、一般には①~⑤の全操作による方が工業的に有利であると言える。

このような所謂クロマトグラフィによって被分離物質は各々のキレート樹脂に対する選択性に応じて吸着及び/又は脱着を繰り返しながら移動して行く。このようにして該充填塔より流出してくる液と適宜分取して行くことにより、分離、精製の目的を達成することができるものである。

本発明を実施する温度に特に制限はないが、通常-10℃~200℃の間で、好ましくは10℃~120℃の範囲である。

充填塔へ流す液体の速度については特に制限はないが、一般に線速度を大きくすると分離性能が下がり、小さくすると処理液量が少なくなるので工業的に不利である。

このような状況から好ましくは10~100m/時程

度が好ましいと言える。

本発明の方法は従来の方法に比し一段で極めて高純度の3B族元素を分離できる点で優れた方法である。

以下に実施例を示すが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。

実施例

パラ-(ジ(アミノエチル)アミノエチル) スチレンジビニルベンゼン共重合体にクロロ酢酸の反応により得たキレート樹脂約35mlを用い、バイレックス製ガラスカラム（内径10mm ϕ ×50cm）によりガリウム—アルミニウムの分離実験を行った。

上記カラムにキレート樹脂を充填した後、 NH_4^+ イオンを含む再生液（ pH 6）によりキレート樹脂を受容体としてした。続いてガリウム5mM、アルミニウム5mMを含む塩酸溶液、さらに希塩酸溶液を脱離剤として展開分離を行った。

溶出液を各フラクション毎に分割採取し、常法によりガリウム及びアルミニウムを分析した結果、前方のフラクション液のうち最もアルミニウム純

度の高いフラクションにおいて純度90%以上、又後方のガリウム純度の最も高いフラクション液においても、純度90%以上で、それぞれ分離回収を行った。

又、再生液を用いずに、同様のガリウム—アルミニウム溶液をキレート樹脂充填カラムに十分に供給した後、希塩酸により展開分離する方法及びキレート樹脂充填カラムを再生した後、同様のガリウム—アルミニウム溶液を供給する2方法によっても各々Ga、Alの分離液を得た。

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 弁理士 星 野 透

(54) COMPOSITION FOR FORMING TRANSPARENT ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM

- (11) 60-137818 (A) (43) 22.7.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-242534 (22) 22.12.1983
 (71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K. (72) TADANORI HASHIMOTO(3)
 (51) Int. Cl. C01D3/16, B01J49/00//C25B1/16

PURPOSE: The titled composition, consisting of an organic solvent containing an inorganic indium salt, inorganic tin salt and nonaqueous silica sol, and capable of forming a transparent electrically conductive film only by firing a desired pattern printed on a substrate without requiring an etching step.

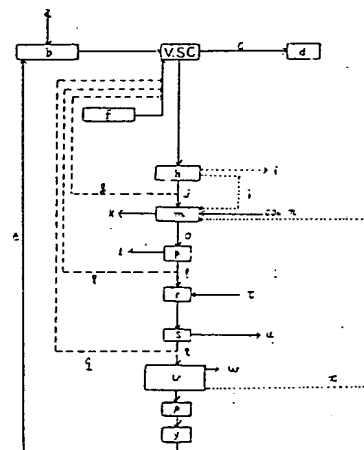
CONSTITUTION: (A) About 0.5~30wt%, expressed in terms of indium oxide, inorganic indium salt, e.g. indium chloride, indium nitrate, etc., (B) about 0.5~30wt% Sn in weight ratio, based on In, inorganic tin salt, e.g. stannic chloride, and (C) about 1~200wt% silicic acid based on the indium oxide, nonaqueous silica sol are contained in an organic solvent, e.g. acetone or tetrahydrofuran. A solution of silicic acid in an organic solvent obtained by neutralizing an aqueous solution of sodium silicate, and extracting the solution with the organic solvent and a salting out agent is preferably used as the above-mentioned silica sol.

(54) METHOD FOR TREATING DEPHOSPHORYLATED AND DESULFURIZED SLAG CONTAINING Na

- (11) 60-137819 (A) (43) 22.7.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-240922 (22) 22.12.1983
 (71) SUMITOMO KINZOKU KOGYO K.K. (72) KIYOMI FUJITA
 (51) Int. Cl. C01D7/00, F27D3/15, F27D15/00

PURPOSE: To save water to be used and increase the Na concentration of a solution containing Na ash to be obtained at the same time, by circulating the solution containing Na obtained in the step in a vacuum slag suction apparatus and thereafter for use.

CONSTITUTION: Molten iron (molten steel) is dephosphorylated and desulfurized with soda ash. In the process, the resultant slag is removed in a vacuum slag suction apparatus (VSC). The discharged slurry containing Na is carbonated and dephosphorylated to recover the soda ash. In the above-mentioned treating method, the solution containing Na obtained in the step in the VSC and thereafter, e.g. a discharged solution obtained by separating massive slag, a filtrate of a slurry formed in the carbonation step or a filtrate formed in the desulfurization step, is circulated as at least part of the water to be supplied to the VSC.



a: molten iron, b: desulfurization and dephosphorylation, c: molten iron, d: converter, e: recovered soda ash, f: supply water, g: discharged solution, h: separator, i: massive slag, j: slurry, k: undissolved massive slag, l: dehydrated cake (sludge, SiO₂), m: extractor, n: gas, o: carbonated slurry, p: filtration, q: filtrate, r: dephosphorylation, t: quick lime (CaO) or calcium hydroxide [Ca(OH)₂], u: dehydrated cake (calcium phosphate), v: concentration and crystallization, w: blow off for preventing concentration of S, x: return for preventing concentration of S, y: drying

(54) NEW METHOD FOR SEPARATION AND PURIFICATION

- (11) 60-137820 (A) (43) 22.7.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-248967 (22) 24.12.1983
 (71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) FUMIAKI KAWAKAMI(1)
 (51) Int. Cl. C01F7/00, C01B35/00, C01G15/00//B01J45/00

PURPOSE: To separate efficiently an element of Group IIIB, by utilizing an acceptor agent and an eliminating agent, and chromatography with a chelate resin.

CONSTITUTION: A solution of an acceptor agent, a substance having a lower adsorptivity for a chelate resin than the aimed element of Group IIIB is passed through a packed column packed with the chelate resin (exchange capacity; about ≥ 0.5 millimole amount of copper ions based on 1g dried resin; particle diameter; about 5~500 mesh) to adsorb the acceptor agent in the resin. A solution containing the aimed element of Group IIIB is then passed through the column to replace the element of Group IIIB with the acceptor agent to form a beltlike adsorption zone of the element adsorbed on the resin. A solution of an eliminating agent (a substance having a higher adsorptivity for the resin than the aimed element of Group IIIB) is then passed through the column to move the above-mentioned beltlike adsorption zone of the element of Group IIIB to the downstream side of the resin one after another and discharged from the lower end of the packed column. The resultant solution in this part is then separated to give the desired element of Group IIIB in high purity.